

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 15 804 A 1**

⑥1 Int. Cl.⁸:
C11D 1/83
// (C11D 1/83, 1:08,
1:722)

②1 Aktenzeichen: P 44 15 804.1
②2 Anmeldetag: 5. 5. 94
④3 Offenlegungstag: 9. 11. 95

DE 44 15 804 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;
Buchmeyer, Willi, Dr., 40822 Mettmann, DE; Jeschke,
Peter, Dr., 41468 Neuss, DE; Nejtek, Marica, 40789
Monheim, DE

⑤4 **Klarpfsmittel mit biologisch abbaubaren Polymeren**

⑤7 Die Erfindung betrifft Klarpfsmittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, die biologisch gut abbaubare Polymere enthalten. Die biologisch gut abbaubaren Polymeren sind Terpolymere, die aus (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, Maleinsäure bzw. Maleat und Vinylalkohol und/oder Vinylacetat aufgebaut sind.

DE 44 15 804 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Klarspülmittel für Geschirrspülmaschinen, die ein biologisch abbaubares Terpolymer auf Basis (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Vinylalkohol oder Vinylacetat enthalten.

Stand der Technik

Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus schwachschäumenden Fettalkoholpolyethylen/polypropylen glycolethern, Lösungsvermittlern (z. B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z. B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z. B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben. Ein Übersicht über die Zusammensetzung von Klarspülern und Methoden zur Leistungsüberprüfung findet sich von W. Schirmer et al. in Tens. Surf. Det. 28, 313 (1991).

Bei der Verwendung moderner phosphatfreier und niederalkalischer Reiniger für das maschinelle Geschirrspülen kann es ferner zur Bildung von Kalk- bzw. Silicatbelägen auf dem Spülgut und im Maschineninnenraum kommen kann, da das Calciumbindevermögen dieser Reiniger geringer ist als das der klassischen phosphathaltigen Produkte. Störende Kalk- bzw. Silicatbeläge treten insbesondere dann auf, wenn das Spülwasser der Geschirrspülmaschine nicht oder nicht ausreichend enthärtet wird und eine Wasserhärte von 4°d überschritten wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Klarspülmittel bereitzustellen, deren Verwendung fleckenloses Geschirr liefert; darüber hinaus sollten die Klarspülmittel schaumarm sein, über eine hohe Phasenstabilität verfügen und biologisch gut abbaubar sein.

In der europäischen Offenlegungsschrift EP-A1-561 464 wird der Einsatz von Polyaminosäuren in Klarspülern beschrieben; die Polyaminsäuren sorgen dabei für ein gutes Ablaufverhalten des Spülwassers von den gespülten Oberflächen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Terpolymeren, die zu 60–95 Gew.-%, vorzugsweise 70–90 Gew.-%, aus (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, vorzugsweise Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat und zu 5–40 Gew.-%, vorzugsweise 10–25 Gew.-%, aus Vinylalkohol und/oder Vinylacetat aufgebaut sind, wobei das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1,5 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt, sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen sind, und ein Copolymer aus den Salzen der Säuren und Vinylalkohol bevorzugt sind, in Klarspülmitteln.

Die erfindungsgemäß verwendeten Terpolymeren lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Dabei werden insbesondere (Meth)acrylsäure, vorzugsweise Acrylsäure und Maleinsäure mit Vinylalkohol und/oder Vinylacetat umgesetzt, woraufhin im Anschluß gegebenenfalls eine Neutralisation der Säuren zu vorzugsweise ihren Alkalisalzen wie den Natrium- oder Kaliumsalzen oder Ammoniumsalzen oder Alkanolaminsalzen, wie dem Monoethanolaminsalz oder dem Triethanolaminsalz, sowie gegebenenfalls eine partielle oder vollständige Spaltung des Vinylacetats zum Vinylalkohol durchgeführt wird.

Analog zu den bekannten (co)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylaten wie den homo- oder copolymeren Acrylsäuren bzw. Acrylaten sind solche Terpolymeren bevorzugt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50%, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Copolymer, das also aus den Salzen der (Meth)acrylsäure, vorzugsweise Acrylsäure, und Maleinsäure, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen, und Vinylalkohol besteht. Die Terpolymeren weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 2000 und 50 000, und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Sie werden in pulverförmiger sprühtrockneter Form oder in wäßriger Lösung (z. B. in Form einer 40%igen wäßrigen Lösung) eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Copolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 00 7724 beschrieben ist.

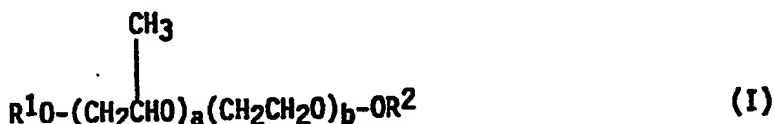
Die Terpolymeren sind dabei in Klarspülmitteln i. a. in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, enthalten.

Solche Terpolymeren enthaltende Klarspülmittel zeigen eine sehr geringe Schaumentwicklung, hohe Phasenstabilität und sorgen für fleckenloses, glänzendes Geschirr.

Erfindungsgemäße Klarspülmittel enthalten weiterhin organische Carbonsäuren.

Als organische Carbonsäuren kommen z. B. aliphatische Hydroxy-di- und Tricarbonsäuren wie Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure); gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure; Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure in Betracht. Sie werden in Mengen von etwa 0,5 bis 50, vorzugsweise von etwa 1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Die tensidische Basis der erfindungsgemäßen Klarspülmittel wird gebildet aus einem nichtionischen Tensid, das in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, enthalten ist und das ausgewählt ist aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylen glykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I



R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht, in den Fettalkoholpolypropylen glykol/polyethylenglycolethern der Formel (II),



R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht, und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R⁴ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Unter Mischethern der Formel I sind bekannte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether zu verstehen, die man nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel (I), in der R¹ für einen technischen C_{12/14}-Kokosalkylrest, a für 0, b für 5 bis 10 und R² für eine Butylgruppe steht (Dehypon® LS-54 bzw. LS-104, Fa. Henkel KGaA). Die Verwendung von butylbzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Bei den Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglycolethern der Formel II handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die man durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid bzw. ausschließlich Ethylenoxid an Fettalkohole erhält. Typische Beispiele sind Polyglycolether der Formel (II), in der R³ für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder 1 und d für Zahlen von 2 bis 5 steht (Dehydol® LS-2, LS-4, LS-5, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

Vorzugsweise sind die Fettalkohole jedoch nur ethoxyliert, d. h. c ist gleich Null.

Alkylpolyglykoside (APG) stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkylpolyglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylpolyglykoside sind somit Alkylpolyglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylpolyglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylpolyglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

Als weitere Tenside können die erfindungsgemäßen Mittel nichtionische Stoffe z. B. vom Typ der Fettsäure-N-alkylglucamide enthalten. Als weitere Zusatzstoffe kommen Lösungsvermittler, z. B. Cumolsulfonat, sowie Farb- und Duftstoffe in Frage, wobei in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer bevorzugten Ausführungsform auf Lösungsvermittler verzichtet wird.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Zum Einsatz kann ein Terpolymer, das gemäß der Offenbarung der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 00 7724 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7 : 3 sowie aus 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend vollständig neutralisiert worden war.

Eingesetzte Tenside:

- A) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-5 EO-butylether Dehypon® LS-54
- B) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-10 EO-butylether Dehypon® LS-104

- C) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-4 EO-Addukt Dehydol® LS-4
 D) C_{8/10}-Alkyloligoglucosid, DP 1,6 Plantaren® APG 225

Alle Tenside sind Verkaufsprodukte der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG.

- Es wurden Klarspülformulierungen der Zusammensetzungen 1 bis 9 hergestellt.

Anwendungstechnische Leistungsprüfung der Klarspülerformulierungen

I. Prüfung des Schaumverhaltens der Klarspülerformulierungen

- Die Schaumentwicklung des Klarspülers wurde mit Hilfe eines Umwälzdruck-Meßgeräts ermittelt. Der Klarspüler (3 ml) wurde hierbei im Klarspülgang bei 50° C von Hand dosiert.
 Dabei bedeuten:
 0 Punkte = keine Schaumentwicklung
 1 Punkt = schwache Schaumentwicklung
 2 Punkte = mittlere Schaumentwicklung (noch akzeptabel)
 3 Punkte = starke Schaumentwicklung

II. Trocknung

- 15 Minuten nach Beendigung des Spülprogramms wurde die Tür der Geschirrspülmaschine vollständig geöffnet. Nach 5 Minuten wurde die Trocknung durch Auszählen der Resttropfen auf den unten aufgeführten Geschirrtellen bestimmt.
 Bewertung:
 0 Punkte = mehr als 5 Tropfen
 1 Punkt = 5 Tropfen
 2 Punkte = 4 Tropfen
 3 Punkte = 3 Tropfen
 4 Punkte = 2 Tropfen
 5 Punkte = 1 Tropfen
 6 Punkte = 0 Tropfen (optimale Trocknung)

III. Klarspüleffekt

- Nach Beurteilung der Trocknung wurden die Geschirrtellen außerhalb der Geschirrspülmaschine 30 Minuten zum Abkühlen abgestellt und dann unter Beleuchtung in einem schwarzen Kasten visuell abgemustert. Beurteilt wurden die auf dem Geschirr und Besteck verbliebenen eingetrockneten Resttropfen, Schlieren, Beläge, trüben Filme usw.
 Bewertung:
 0 Punkte = schlechter Klarspüleffekt
 8 Punkte = optimaler Klarspüleffekt
 Für die Leistungsprüfung III. wurden die Versuche in der Geschirrspülmaschine (Miele G 590) mit enthärtetem Wasser (1,6° dH) und mit nicht enthärtetem Wasser (13,8° dH) durchgeführt. Dazu wurde das 65° C Normalprogramm gewählt. Im Reinigungsgang wurden 30 g Somat® Reiniger (Henkel) dosiert. Die Klarspülermenge — der jeweils in Tabelle 1 angegebenen Klarspülerzusammensetzung — betrug 3 ml und wurde von Hand bei 50° C im Klarspülgang dosiert. Die Salzbelastung des Wassers lag zwischen 600 und 700 mg/l. Pro Klarspülerrezeptur wurden 3 Spülgänge durchgeführt.

Zur Beurteilung der Trocknung sowie des Klarspüleffekts wurden folgende Geschirrtellen eingesetzt:

- Gläser "Neckar-Becher" (Fa. Schott-Zwiesel), 6 Stück
 — Edelstahlmesser "Brasilia" (Fa. WMF), 3 Stück
 — weiße Porzellan-Eßteller (Fa. Arzberg), 3 Stück
 — rote Kunststoffeller "Valon-Eßteller" (Fa. Haßmann), 3 Stück

	1(V)	2	3	4(V)	5	6	7(V)	8	9
Dehypon LS 54	15,0	15,0	15,0	-	-	-	-	-	-
Dehydol LS 4	-	-	-	9,0	9,0	9,0	6,0	6,0	6,0
Dehypon LS 104L (85%ige wäßrige Lösung)	-	-	-	5,9 (5% AS)	5,9 (5% AS)	5,9 (5% AS)	1,2 (1% AS)	1,2 (1% AS)	1,2 (1% AS)
APG 225 (70%ige wäßrige Lösung)	-	-	-	-	-	-	11,4 (8% AS)	11,4 (8% AS)	11,4 (8% AS)
Terpolymer (40%ige wäßrige Lösung)	-	5,25 (2,5% AS)	10,0 (4% AS)	-	5,25 (2,5% AS)	10,0 (4% AS)	-	6,25 (2,5% AS)	10,0 (4% AS)
Citronensäure wasserfrei	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Na-Cumolsulfonat (40%ige wäßrige Lösung)	14,0 (5,6% AS)	16,0 (6,4% AS)	18,0 (7,2% AS)	11,0 (4,4% AS)	14,0 (5,6% AS)	18,0 (7,2% AS)	-	3,0 (1,2% AS)	5,0 (2% AS)
Parfümö1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
entmineralisiertes Wasser	65,0	59,25	53,5	68,1	61,35	53,6	73,4	58,65	62,9
Schaumbewertung	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(AS: Aktivsubstanz)

Beispiele 2, 3, 5, 6, 8 und 9 sind erfindungsgemäß, die Beispiele 1(V), 4(V) und 7(V) dienen zum Vergleich.

Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts

Mit enthärtetem Wasser (1,6° dH)

	1(V)	2	3	4(V)	5	6	7(V)	8	9
Gläser	5,9	6,2	6,4	6,0	6,2	6,3	6,5	6,4	6,4
Messerklängen	4,7	6,4	6,7	5,8	7,4	7,7	7,3	7,7	7,5
Porzellanteller	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	7,7	8,0	8,0
Kunststoffteller	7,0	6,8	7,0	6,6	7,0	7,0	6,6	7,0	7,2

Mit nicht-enthärtetem Wasser (13,8° dH)

	1(V)	2	3	4(V)	5	6	7(V)	8	9
Gläser	2,9	2,9	3,7	2,4	3,1	3,0	3,2	3,6	3,7
Messerklängen	2,4	3,6	3,8	4,0	3,0	4,3	3,8	3,9	3,6
Porzellanteller	6,7	6,8	6,9	6,1	7,0	7,0	6,7	7,0	7,1
Kunststoffteller	5,6	6,0	6,0	5,6	6,6	6,9	6,5	7,0	6,9

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts zeigen, daß Terpolymer-haltige Klarspülformulierungen je nach Art der eingesetzten Tenside und des verwendeten Spülgutes durchweg mindestens gleich gute bis deutlich bessere Klarspüleffekte aufzuweisen als entsprechende Terpolymer-freie Formulierungen.

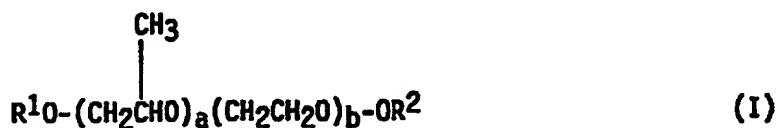
Patentansprüche

1. Verwendung von Terpolymeren, die zu 60—95 Gew.-%, vorzugsweise 70—90 Gew.-%, aus (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, vorzugsweise Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat und zu 5—40 Gew.-%, vorzugsweise 10—25 Gew.-%, aus Vinylalkohol und/oder Vinylacetat aufgebaut sind, wobei das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1,5 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt, sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen sind, und ein Copolymer aus den Salzen der Säuren und Vinylalkohol bevorzugt sind, in Klarspülmitteln.

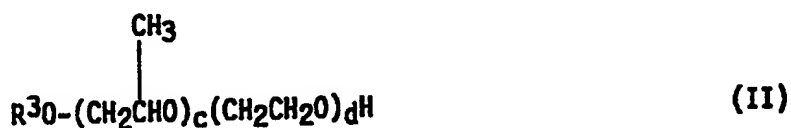
2. Klarspülmittel enthaltend,

— 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Terpolymer gemäß Anspruch 1,
— 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% organische Carbonsäuren, insbesondere Citronensäure und

— 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,



R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht, in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolethern der Formel (II),



R^3 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht, und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R^4 für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

- Leerseite -